

JP1999335619A

1999-12-7

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平11-335619

(43)【公開日】

平成11年(1999)12月7日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成11年(1999)12月7日

**Technical**

(54)【発明の名称】

防汚塗料組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C09D143/04

5/16

157/04

【FI】

C09D143/04

5/16

157/04

【請求項の数】

3

【出願形態】

OL

【全頁数】

6

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平10-146947

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11- 335619

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) December 7\*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) December 7\*

(54) [Title of Invention]

ANTI FOULING PAINT COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C09D143/04

5/16

157/04

[FI]

C09D143/04

5/16

157/04

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

6

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 10- 146947

JP1999335619A

1999-12-7

(22)[出願日]

平成10年(1998)5月28日

(22) [Application Date]

1998 (1998) May 28\*

**Parties**

**Applicants**

(71)[出願人]

【識別番号】

000003322

【氏名又は名称】

大日本塗料株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003322

[Name]

DAI NIPPON TORYO CO. LTD. (DB 69-056-8621)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Konohana-ku Nishi Kujo  
6-1-124

**Inventors**

(72)[発明者]

【氏名】

新田 朋久

【住所又は居所】

栃木県那須郡西那須野町下永田3-1172-  
4コーポチェリーA102号

(72) [Inventor]

[Name]

Nitta \*\*

[Address]

Tochigi Prefecture Nasu-gun Nishinasunomachi \*Nagata 3-  
1172- 4Coop cherry A102\*

(72)[発明者]

【氏名】

外村 貞一

【住所又は居所】

神奈川県大和市草柳1-10-7

(72) [Inventor]

[Name]

Tonomura Sadaichi

[Address]

Kanagawa Prefecture Yamato City Soyagi 1- 10- 7

(72)[発明者]

【氏名】

常田 和義

【住所又は居所】

栃木県那須郡西那須野町下永田1-981 つ  
かさコーポ203

(72) [Inventor]

[Name]

Tokida Kazuyoshi

[Address]

Tochigi Prefecture Nasu-gun Nishinasunomachi \*Nagata 1-  
981 \*\*\*Coop 203

(72)[発明者]

【氏名】

佐々木 博治

【住所又は居所】

栃木県那須郡西那須野町下永田7-1414-  
46

(72) [Inventor]

[Name]

Sasaki \*\*

[Address]

Tochigi Prefecture Nasu-gun Nishinasunomachi \*Nagata 7-  
1414- 46

## Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

中村 稔 (外7名)

## Abstract

(57)【要約】

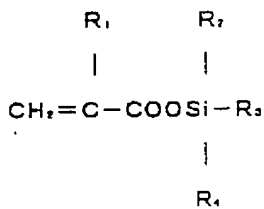
【課題】

海水面よりも下にある船舶の底部外板、海洋構造物、魚網などの海中の物体表面に、各種海中生物が付着するのを効果的に、長期間防止できる防汚塗料組成物を提供する。

【解決手段】

成分として、以下の式で示されるトリオルガノシリル基を有する単量体(A)及びそれと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体(B)との共重合体(I)、カルボキシ基を含有する一塩基酸(II)及び金属含有防汚剤(III)を含む。

【化 1】



## Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(I) 次式、

【化 1】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Nakamura Minoru (\*7 persons)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

In bottom part external panel, ocean structure, fishing net or other underwater object surface of ship which is under incomparision with seawater aspect, various marine organism depositing long period antifouling paint composition which can be prevented is offered to effective.

[Means to Solve the Problems]

As component, monomer which possesses tri organo silyl group which is shown with formula below (A) and that and copolymerizable other ethylenically unsaturated monomer (B) with copolymer (I), monobasic acid which contains carboxyl group (II) and metal-containing antifoulant (III) is included.

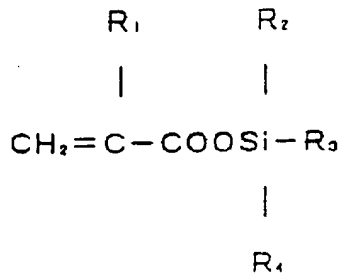
[Chemical Formula 1]

[Claim(s)]

[Claim 1]

(I) next formula,

[Chemical Formula 1]



(式中、 $R_1$  は、H 又は  $CH_3$  であり、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、それぞれ独立に、炭素数 1~18 個のアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる基である。)で示される単量体(A)の 1 種又は 2 種以上及び前記単量体(A)と共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体(B)の 1 種又は 2 種以上の共重合体、(II)カルボキシル基を含有する一塩基酸、及び(III) 金属含有防汚剤、を含むことを特徴とする防汚塗料組成物。

#### 【請求項 2】

前記単量体(A)の量が、前記共重合体(I)の全単量体の 5~80 重量%である、請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。

#### 【請求項 3】

前記共重合体(I)に含まれるトリオルガノシリル基が結合しているカルボキシル基の総カルボキシル基数と、一塩基酸(II)に含まれる総カルボキシル基数との比が、0.3~3.0 である、請求項 1 又は 2 に記載の防汚塗料組成物。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、海中の物体表面に海中生物が付着するのを防止するための防汚塗料組成物に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

海水面よりも下にある船舶の底部外板や、海洋構造物、魚網などの表面には、各種海中生物が付着するため、船舶においては効率のよい航行が妨げられ、海洋構造物及び魚網において

one, two or more kinds and aforementioned monomer of monomer (A) which is shown with (In Formula, as for  $R_{<sub>1</sub>}$ , with H or  $CH_{<sub>3</sub>}$ , as for  $R_{<sub>2</sub>}$ ,  $R_{<sub>3</sub>}$  and  $R_{<sub>4</sub>}$ , in respective independence, it is a group which is chosen from group where carbon number 1~18 consists of alkyl group, cycloalkyl group and aryl group.) (A) with antifouling paint composition, which designates that monobasic acid, and the(III) metal-containing antifoulant, which contain copolymer, (II) carboxyl group of one, two or more kinds of copolymerizable other ethylenically unsaturated monomer (B) are included as feature

#### [Claim 2]

Quantity of aforementioned monomer (A), is 5 - 80 weight % of the total monomer of aforementioned copolymer (I), antifouling paint composition, which is stated in the Claim 1

#### [Claim 3]

antifouling paint composition, where ratio with entire number of carboxyl groups of carboxyl group which the tri organo silyl group which is included in aforementioned copolymer (I) has connected and entire number of carboxyl groups which is included in monobasic acid (II) is, 0.3 - 3.0 states in Claim 1 or 2

#### [Description of the Invention]

##### 【0001】

##### [Technological Field of Invention]

this invention regards antifouling paint composition in order to prevent fact that the marine organism deposits in underwater object surface.

##### 【0002】

##### [Prior Art]

Because various marine organism deposit, be able to obstruct cruising whose efficiency is good regarding ship in bottom part external panel and ocean structure, fishing net or other surface of ship which is under in comparison with seawater

は耐用年数が著しく短くなるなどの問題が生じるので、その対策として各種防汚剤を配合した防汚塗料組成物が塗装されている。

従来から使用されている代表的な防汚塗料には、海水に不溶性のビニル系樹脂や、アルキド樹脂、塩化ゴムなどの樹脂と、海水に溶解性のロジンとからなるビヒクル成分に、防汚剤を配合した不溶解マトリックス型防汚塗料、及び海水中で徐々に加水分解する含スズ樹脂をビヒクル成分とし、必要に応じて防汚剤を配合した溶解マトリックス型防汚塗料などがある。

【0003】

しかしながら、前記不溶解マトリックス型防汚塗料では、海水中にロジンとともに防汚剤が溶出するので、長期間安定した防汚効果が期待できず、また、塗膜に残った不溶性樹脂成分がスケルトン構造を形成するので、特に船舶に適用した場合、海水と塗布面との摩擦抵抗が増大して速度低下、燃費増大などが生じる欠点があった。

一方、前記溶解マトリックス型防汚塗料は、防汚効果はあるが、安全衛生上及び環境保全上の問題点があった。

そこで、前記溶解マトリックス型防汚塗料の問題点を解消した防汚塗料として、トリオルガノシリル基を含有する樹脂を結合剤とする防汚塗料が開発されてきている(例えば、特公平 5-32433号、特公平 7-68467号、特開平 7-18216号等の公報参照)。

該防汚塗料から形成される塗膜では、海水中で徐々にトリオルガノシリル基が加水分解により脱離して、遊離カルボキシル基が生じ、親水性を増すため、海水に対して塗膜が、溶解特性(研磨性)を示すようになる。

しかしながら、トリオルガノシリル基を含有する樹脂を結合剤とする防汚塗料は、金属含有防汚剤を配合すると、トリオルガノシリル基が加水分解した後に生じるカルボキシル基と反応しやすく、その結果、塗膜の研磨性に悪影響及ぼし、徐々に防汚性が低下することがしばしば見られる欠点を有していることがわかった。

aspect, because durability considerably or other problem which becomes short occurs regarding ocean structure and fishing net, antifouling paint composition which combines various antifoulant as countermeasure is done coating.

From until recently, there is a dissolving matrix type antifouling paint etc which, designates containing tin resin which hydrolysis is done gradually in insoluble matrix type antifouling paint, and seawater which combine antifoulant to vehicle component which in seawater consists of rosin of solubility in insoluble vinyl resin and alkyd resin, chlorinated rubber or other resin and the seawater, as vehicle component in representative antifouling paint which is used, combines according to need antifoulant.

[0003]

But, because with aforementioned insoluble matrix type antifouling paint, with rosin antifoulant liquates in seawater, not be able to expect antifouling effect which long term stability is done, in addition, because insoluble resin component which remains in coating forms skeleton structure, when it applies to especially ship, abrasion resistance of seawater and coated surface increasing, velocity decrease, There was a deficiency which fuel cost increase etc occurs.

On one hand, as for aforementioned dissolving matrix type antifouling paint, there is a antifouling effect, but there was a problem on safety and hygiene and on environmental protection.

Then, antifouling paint which designates resin which contains tri organo silyl group as antifouling paint which cancels problem of aforementioned dissolving matrix type antifouling paint, as binder has been developed, (for example Japan Examined Patent Publication Hei 5-32433 number and Japan Examined Patent Publication Hei 7-68467 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-18216 number or other disclosure reference).

With coating which is formed from said antifouling paint, gradually tri organo silyl group the removal doing in seawater with hydrolysis, free carboxyl group occurs, in order to increase hydrophilicity, coating, reaches point where dissolution characteristic (polishing property) is shown vis-a-vis seawater.

But, as for antifouling paint which designates resin which contains the tri organo silyl group as binder, when metal-containing antifoulant is combined, tri organo silyl group hydrolysis after doing, was easy to react with carboxyl group which it occurs, as a result, to polishing property of coating adverse effect caused, it understood that it has possessed deficiency where often you can see that antifouling property decreases gradually.

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の防汚塗料の欠点を克服し、海水面よりも下にある船舶の底部外板、海洋構造物、魚網などの物体表面に、各種海中生物が付着するのを効果的に、長期間防止できる塗料組成物を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】

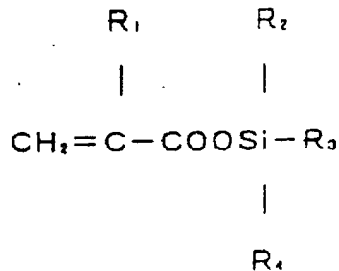
本発明者らは、前記課題を解決するために研究を行った結果、トリオルガノシリル基を含有する共重合体と、金属含有防汚剤を含む防汚塗料に、更にカルボキシル基を含有する一塩基酸を添加することにより、塗膜形成後において、海水中で塗膜が徐々に溶解するので、防汚性能を長期間維持できるという知見を得た。

本発明は、かかる知見に基づき完成したものである。

従って、本発明は、(I)式、

[0006]

【化 2】



[0007]

(式中、 $R_1$  は、H 又は  $CH_3$  であり、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、それぞれ独立して、炭素数 1~18 個のアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる基である。)で示される単量体(A)の 1 種又は 2 種以上及び該単量体(A)と共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体(B)の 1 種又は 2 種以上との共重合体、(II)カルボキシル基を含有する一塩基酸、及び(III) 金属含有防汚剤、を含むことを特徴とする防汚塗料組成物を提供する。

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

this invention overcomes deficiency of conventional antifouling paint, in bottom part external panel, ocean structure, fishing net or other object surface of ship which is under in comparison with seawater aspect, various marine organism depositing in effective, long period designates that paint composition which can be prevented is offered as objective.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

As for these inventors, as for result of researching in order to solve aforementioned problem, Because coating melts in antifouling paint which includes copolymer and the metal-containing antifoulant which contain tri organo silyl group, gradually in seawater furthermore by adding monobasic acid which contains carboxyl group, in after paint film formation, the knowledge that was acquired long-term maintenance is possible stainproofing performance.

this invention is something which is completed on basis of this knowledge.

Therefore, as for this invention, Formula (I),

[0006]

[Chemical Formula 2]

[0007]

one, two or more kinds and said monomer of monomer (A) which is shown with (In Formula, as for  $R_{<sub>1</sub>}$ , with H or  $CH_{<sub>3</sub>}$ , as for  $R_{<sub>2</sub>}$ ,  $R_{<sub>3</sub>}$  and  $R_{<sub>4</sub>}$ , becoming independent respectively, it is a group which is chosen from group where carbon number 1~18 consists of the alkyl group, cycloalkyl group and aryl group.) (A) with antifouling paint composition which designates that monobasic acid, and (III) metal-containing antifoulant, which contain copolymer, (II) carboxyl group of one, two or more kinds of copolymerizable other ethylenically unsaturated monomer (B) are included as



シリルアクリレート、トリプロピルシリルアクリレート、トリブチルシリルアクリレート、トリフェニルシリルアクリレート等及びこれらに対応するメタクリレート等が代表的なものとして挙げられる。

## 【0010】

単量体(B)は、上記単量体(A)と併用されることにより、得られる共重合体の研磨性、ひいては、防汚効果を好適に調整するために使用するものであり、その限りで、単量体(A)と共重合するエチレン性不飽和結合を有するものであれば、各種の単量体を使用することができる。

このような単量体(A)としては、例えば、メチルアクリレートや、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ステアシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル等及びこれらに対応するメタクリレート、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルピロリドン等が代表的なものとして挙げられる。

## 【0011】

共重合体(I)の重量平均分子量は、例えば、1000~100000、特に5000~50000とするのが好ましい。

重量平均分子量が1000未満の場合、研磨性が大きすぎるため長期防汚性が低下する傾向があり、一方、100000より大きい場合、研磨性、防汚効果が低下する傾向がある。

共重合体(I)を構成する単量体(A)及び単量体(B)の重量割合は、例えば、(5:95)~(80:20)、好ましくは(20:80)~(65:35)が適当である。

単量体(A)の割合が、前記範囲より少ないと、研磨性が低下するので、防汚効果が低下する傾向にあり、逆に多いと研磨性が大きすぎるため長期防汚性が劣る傾向にある。

本発明で用いるカルボキシル基を含有する一塩基酸(II)としては、例えば、以下の式で示される一塩基酸を挙げることができる。

## 【0012】

X-COOH

(式中、Xは、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基及びアリー

## 【0010】

If monomer (B), being something which is used in order to adjust the polishing property, consequently, antifouling effect of copolymer which is acquired above-mentioned monomer (A) with by being jointly used, ideal, in limit, monomer (A) with something which possesses ethylenically unsaturated bond which it copolymerizes, you can use various monomer.

monomer a this way (A) with it does and, for example methyl acrylate and ethyl acrylate, propyl acrylate, butyl acrylate, hexyl acrylate, octyl acrylate, stearyl acrylate, cyclohexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, dimethylamino ethyl acrylate, acrylamide, acrylonitrile etc; and methacrylate; vinyl acetate, vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, vinyl pyrrolidone etc which corresponds to these making representative ones, it is listed.

## 【0011】

As for weight average molecular weight of copolymer (I), for example 1000~100000, it is desirable especially to make 5000 - 50000.

When weight average molecular weight is under 1000, because polishing property is too large, there is a tendency where long period antifouling property decreases, when on one hand, it is larger than 100000, there is a tendency where polishing property, antifouling effect decreases.

monomer which copolymer (I) configuration is done (A) and as for weight proportion of monomer (B), for example (5: 95) - (80: 20), preferably (20: 80) - (65: 35) is suitable.

When ratio of monomer (A), is smaller than aforementioned range, because polishing property decreases, when there is a tendency where antifouling effect decreases, is many conversely because polishing property is too large, there is a tendency where long period antifouling property is inferior.

monobasic acid which is shown with formula below for example monobasic acid which contains carboxyl group which is used with this invention (II) as, can be listed.

## 【0012】

X-COOH

(In Formula, X is alkyl group, alkenyl group, cycloalkyl group, cycloalkenyl group and aryl group.)



基である。)

ここで、アルキル基は、直鎖でも分岐したものでよい。

アルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基等のアルキル基が好適に挙げられる。

好ましいアルキル基は、炭素数が、例えば、1-18個のものである。

アルケニル基は、直鎖でも分岐したものでよい。

アルケニル基としては、例えば、上記アルキル基に対応するアルケニル基が挙げられる。

[0013]

シクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基や、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基等が好適に挙げられる。

シクロアルケニル基としては、上記シクロアルキル基に対応するものが好適に挙げられる。

また、幾つかのシクロアルキル基が縮合した環系のもの、例えば、アビエチン酸を構成する環系等が挙げられる。

更に、アリアル基としては、例えば、フェニル基や、ナフチル基等が好適に挙げられる。

なお、上記各官能基は、任意に置換基を有してもよい。

このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子(塩素、臭素、フッ素原子等)や、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、水酸基等が挙げられる。

[0014]

このような塩基酸としては、具体的には、酢酸や、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、リノール酸、リノレン酸、オレイン酸、アラキドン酸、乳酸、ピバリン酸、ジメチル酢酸、シクロヘキサカルボン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、フルオロ酢酸、クロル酢酸、パルビン酸、アビエチン酸、ナフテ

group, cycloalkenyl group and aryl group.)

Here, alkyl group may be something which diverges even with straight chain.

As alkyl group, concretely, you can list to ideal for example methyl group and the ethyl group, propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, s-butyl group, t-butyl group, pentyl group, hexyl group, heptyl group, octyl group, nonyl group, decyl group, undecyl group, dodecyl group, tridecyl group, tetradecyl group or other alkyl group.

As for desirable alkyl group, carbon number, for example 1-18 is thing.

alkenyl group may be something which diverges even with straight chain.

As alkenyl group, you can list alkenyl group which corresponds to for example above-mentioned alkyl group.

[0013]

[shikiroarukiru] As basis, ideal you can list for example cyclohexyl group and cycloheptyl group, cyclooctyl group, cyclo nonyl group etc bitterly.

As cycloalkenyl group, ideal you can list those which correspond to the above-mentioned cycloalkyl group bitterly.

In addition, those of ring system which several cycloalkyl group condense. configuration is done ring system etc which can list for example abietic acid.

Furthermore, you can list to ideal for example phenyl group and naphthyl group etc as the aryl group.

Furthermore, above-mentioned each functional group to option may possess substituent.

You can list for example halogen atom (chlorine, bromine, fluorine atom etc) and, methyl group, ethyl group or other lower alkyl group, hydroxy group etc as substituent a this way.

[0014]

Concretely, there is a acetic acid and a propanoic acid, butanoic acid, isobutyric acid, valeric acid, isovaleric acid, caproic acid, enanthic acid, caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, undecyl acid, lauric acid, tridecanoic acid, myristic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, heptadecyl acid, stearic acid, nonadecanoic acid, arachidic (eicosanoic) acid, linolic acid, linolinic acid, oleic acid, arachidonic acid, lactic acid, pivalic acid, dimethyl acetic acid, cyclohexanecarboxylic acid, 12-hydroxystearic acid, fluoroacetic acid, chloro acetic acid, [parubin] acid, abietic acid, naphthenic acid etc as the monobasic acid a this way.

ン酸などがある。

これらの一塩基酸化合物は、単独で、又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

本発明で用いる金属含有防汚剤(III)は、従来から防汚塗料に使用されている各種金属含有防汚剤を特に制限なく使用できる。

その具体例を挙げると、亜酸化銅や、塩基性炭酸銅、チオシアン銅、水酸化銅、ロダン第一銅、マンガニズエチレンビスジチオカーバメート、ジンクジメチルジチオカーバメート、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛などがある。

これらの金属含有防汚剤は、単独で、又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

#### [0015]

本発明の塗料組成物には、必要に応じ、上記金属含有防汚剤以外の各種防汚剤を併用することができる。

具体的な例を挙げると、2-メチルチオ-4-*t*-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-*s*-トリアジンや、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、*N,N*-ジメチルクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-*N*-オクチル-3(2*H*)イソチアゾロン、*N*-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、*N*-(3,4-ジクロロフェニル)-*N,N*-ジメチル尿素、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミドなどが挙げられる。

更に、本発明の防汚塗料組成物には、必要に応じ、上記各成分以外の成分として、体質顔料や、着色顔料、可塑剤、発泡防止剤、沈降防止剤、レベリング剤などの各種添加剤、その他樹脂、有機溶剤などを配合することができる。

#### [0016]

本発明の防汚塗料組成物は、前述の共重合体(I)、一塩基酸(II)及び金属含有防汚剤(III)を必須成分とし、その配合割合としては、塗料固形分中、共重合体(I)は、15~70 重量%、好ましくは、20~50 重量%が適当である。

塗料固形分は、防汚塗料組成物の重量に基づいて、通常、30~95 重量%、好ましくは、60~85 重量%であることが適当である。

従って、防汚塗料組成物の固形分以外は、溶剤からなり、溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン等の炭化水素系、メチルエチルケトン、メチル-ブチルケトン等のケトン系、酢酸エチル、

With alone, or 2 kinds or more combining, you can use these monobasic oxide.

metal-containing antifoulant (III) which is used with this invention can use various metal-containing antifoulant which are used for antifouling paint from until recently without especially restriction.

When embodiment is listed, copper suboxide and basic copper carbonate, thio cyanide copper, copper hydroxide, [rodan] cuprous, manganese ethylenebis (dithiocarbamate), the zinc dimethyldithiocarbamate, zinc ethylenebis (dithiocarbamate), there are 2-pyridine thiol-1-oxide zinc etc.

With alone, or 2 kinds or more combining, you can use these metal-containing antifoulant.

#### [0015]

Various antifoulant other than above-mentioned metal-containing antifoulant can be jointly used in paint composition of this invention according to need.

When concrete example is listed, 2-methylthio-4-*t*-butyl amino-6-cyclopropyl amino-*s*-triazine and 2, 4, 5 and 6-tetrachloroisophthalonitrile, *N,N*-dimethyl chlorophenyl urea, 4, 5-dichloro-2-*N*-octyl-3(2*H*) iso thiazolone, *N*-(fluoro dichloro methylthio) phthalimide, *N*-(3 and 4-dichlorophenyl) you can list *N,N*-dimethylurea, 2, 4, 6-trichlorophenyl maleimide etc.

Furthermore, extender and coloring pigment, plasticizer, anti-foaming agent, antisetling agent, leveling agent or other various additives, in addition resin, organic solvent etc can be combined in antifouling paint composition of this invention as component other than according to need, above-mentioned each component.

#### [0016]

antifouling paint composition of this invention, aforementioned copolymer (I), monobasic acid (II) and designates metal-containing antifoulant (III) as essential ingredient, in paint solid component, as for copolymer (I), 15-70 weight %, preferably, 20~50 weight % are suitable as proportion.

As for paint solid component, it is suitable usually, to be 30-95 weight %, preferably, 60~85 weight % on the basis of weight of antifouling paint composition.

Therefore, other than of solid component of antifouling paint composition consists of solvent, can list for example xylene, toluene or other hydrocarbon, methylethyl ketone, methyl-butyl ketone or other ketone, ethylacetate, methyl acetate or

酢酸メチル等のエステル系、エチルエーテル、ブチルエーテル等のエーテル系等が挙げられる。

一塩基酸(II)は、共重合体(I)に含まれるトリオルガノシリル基が結合しているカルボキシル基の総カルボキシル基数に対して、一塩基酸(II)に含まれる総カルボキシル基数が、(0.3~3.0)、好ましくは(0.5~1.5)となるような割合が適当である。

【0017】

金属含有防汚剤(III)の量は、塗料固形分の重量に基づいて、通常、10~60重量%、好ましくは20~50重量%が適当である。

なお、共重合体(I)が前記範囲より少ないと、本来の塗膜としての強度が得られず、逆に多いと相対的に金属含有防汚剤(III)の量が少なくなり、防汚性が低下する傾向にある。

また、一塩基酸(II)が、前記範囲より少ないと、防汚性が低下する傾向にあり、逆に多いと塗膜の強度が悪くなり、ワレ等が生じやすくなる傾向がある。

一塩基酸(II)の量が少ない場合に防汚性が低下する原因は、定かではないが、共重合体(I)中のトリオルガノシリル基が、加水分解した後に生じるカルボキシル基と、金属含有防汚剤(III)とが部分的に反応し、塗膜の溶解性を阻害するためと推測される。

【0018】

また、金属含有防汚剤(III)が、前記範囲より少ないと防汚性が低下する傾向にあり、逆に多いと塗膜の強度が低下する傾向にある。

本発明の防汚塗料組成物は、前記成分をボールミルや、ディスパーなどの通常の塗料製造装置で、一括又は分割して混合分散することにより調製する。

このように調製した本発明の防汚塗料組成物は、そのまま、又は溶剤で塗装作業性がよくなるように粘度調整した後、エアレススプレー塗装、エアスプレー塗装、ローラー塗装、刷毛塗りなどにより、船舶や海洋構造物等の物体に塗布する。

なお、本発明の防汚塗料組成物は、乾燥後に約30 $\mu$ m~300 $\mu$ mの膜厚になるように塗布する

other ester type, ethyl ether, butyl ether or other ether etc as solvent.

As for monobasic acid (II), entire number of carboxyl groups which is included in monobasic acid (II) vis-a-vis entire number of carboxyl groups of carboxyl group which triorgano silyl group which is included in copolymer (I) has connected, (0.3 - 3.0), preferably (0.5 - 1.5) with, the kind of ratio which becomes is suitable.

[0017]

As for quantity of metal-containing antifoulant (III), usually, 10 - 60 weight %, preferably 20~50 weight % is suitable on basis of weight of paint solid component.

Furthermore, when copolymer (I) is less than aforementioned range, when strength as original coating is not acquired, is many conversely quantity of metal-containing antifoulant (III) decreases relatively, there is a tendency where antifouling property decreases.

In addition, when monobasic acid (II) is less than aforementioned range, when there is a tendency where antifouling property decreases, is many conversely strength of coating becomes bad, crack etc to occur is a tendency which it becomes easy.

When quantity of monobasic acid (II) is small, cause where antifouling property decreases is not certain. triorgano silyl group in copolymer (I) reacts, hydrolysis after doing, carboxyl group and metal-containing antifoulant (III) which it occurs partially for sake of inhibition it does solubility of coating is presumed.

[0018]

In addition, when metal-containing antifoulant (III) is less than aforementioned range, when there is a tendency where antifouling property decreases, is many conversely there is a tendency where strength of coating decreases.

With ball mill and disperser or other conventional paint production device, lumping together or dividing the aforementioned component, or, it manufactures antifouling paint composition of this invention, by blending doing.

this way in order that way, or for paint workability to become good with solvent, application it does antifouling paint composition of this invention which is manufactured, in ship and ocean structure or other object viscosity adjusting after doing, with airless spray coating, air spray coating, roller coating, brush coating etc.

It is desirable furthermore, as for antifouling paint composition of this invention, after drying in order to become

のが好ましい。

【0019】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明する。

なお、実施例中「部」及び「%」は、重量を基準として示す。

〈共重合体(I)-1 及び(I)-2 及び含スズ共重合体のワニスの調製〉攪拌機、温度計及び還流管を取り付けた四つ口フラスコに、キシレン 90 部を仕込み、温度を 100 deg C に保ち、それにトリ-n-ブチルシリルメタクリレート 60 部、メチルメタクリレート 40 部及びアゾイソブチロニトリル 3 部の混合物を 3 時間かけて、攪拌しながら、滴下して反応させた。

1 時間保持後、アゾイソブチロニトリル 1 部、キシレン 10 部の混合物を 1 時間かけて滴下し、反応させ、共重合体(I)-1 のワニスを調製した。

【0020】

表 1 に示す成分に変更する以外は、同様にして共重合体(I)-2 及び含スズ共重合体のワニスを調製した。

【0021】

【表 1】

表 1 (単位:部) 共重合体(I) 共重合体(I) 含スズ共重合体 -1 ワニス -2 ワニス ワニス トリ-n-ブチルシリル 60

|                                    |    |    |    |
|------------------------------------|----|----|----|
| メタクリレート                            |    |    |    |
| [metakurireeto]                    |    |    |    |
| トリーイソプロピル シリルメタクリレート               |    | 55 |    |
| tri - isopropyl silyl methacrylate |    | 55 |    |
| トリー-n-ブチル錫 メタクリレート                 |    |    | 65 |
| tri - n-butyl tin methacrylate     |    |    | 65 |
| メチルメタクリレート                         | 40 | 30 | 15 |
| methyl methacrylate                | 40 | 30 | 15 |
| エチルアクリレート                          |    | 15 |    |

film thickness of approximately 30;mu m ~300;mu m , application to do.

【0019】

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example .

Furthermore, "part" and "%" in Working Example show weight as the standard .

While inserting xylene 90 section in {copolymer (I) - 1 and (I) - manufacturing varnish of 2 and containing tin copolymer } mixer , thermometer and four-neck flask which installs circulation tube , maintaining temperature at 100 deg C, 3 hours applying tri- n- butyl silyl methacrylate 60 section, methyl methacrylate 40 section and blend of the azoisobutyronitrile 3 part to that, agitating, dripping, it reacted.

1 hour retention later, 1 hour applying blend of azoisobutyronitrile 1 part , xylene 10 part , itdripped, reacted, copolymer (I) - manufactured varnish of 1.

【0020】

Other than modifying in component which is shown in Table 1 , the copolymer (I) - varnish of 2 and containing tin copolymer was manufactured to similar.

【0021】

[Table 1]

Table 1 (unit : section) copolymer (I) copolymer (I) containing tin copolymer -1varnish -2varnish varnish tri- n- butyl silyl 60

|   |    |    |     |
|---|----|----|-----|
| ethyl acrylate                                    |    | 15 |     |
| ブチルアクリレート   |    |    | 20  |
| butyl acrylate                                    |    |    | 20  |
| アゾイソブチロニトリル                                       | 3  | 3  | 3   |
| azoisobutyronitrile                               | 3  | 3  | 3   |
| キシレン  | 90 | 90 | 90  |
| xylene  | 90 | 90 | 90  |
| アゾイソブチロニトリル                                       | 1  | 1  | 1   |
| azoisobutyronitrile                               | 1  | 1  | 1   |
| キシレン  | 10 | 10 | 10  |
| xylene  | 10 | 10 | 10  |
| 固形分(%)  | 50 | 50 | 50  |
| solid component (%)                               | 50 | 50 | 50  |
| 共重合体の重量平均分子量 2500                                 |    | 00 | 000 |
| weight average molecular weight 2500 of copolymer |    | 00 | 000 |

【0022】

【実施例 1~3 及び比較例 1~2】以下の表 2 に示した組成物を混練分散し、実施例 1~3 及び比較例 1~2 の防汚塗料を製造した。

これら各防汚塗料を、防錆塗料を塗布した鋼板に、乾燥膜厚 300  $\mu$ m になるようにエアスプレー塗装し、乾燥させた。

得られた試験板について、研磨性試験及び防汚性試験を行った。

その結果を、それぞれ表 3 に示す。

なお、各試験は、次の方法に基づいて行った。

〈研磨性試験〉ローター試験(25 deg C、15 ノット)後、マイクロメーターにより膜厚を測定し、試験前の膜厚との差を計算した。

〈防汚性試験〉三重県鳥羽市鳥羽湾において、

【0022】

composition which is shown in Table 2 below { Working Example 1~3 and Comparative Example 1~2 } kneading dispersion was done, antifouling paint of Working Example 1~3 and Comparative Example 1~2 was produced.

These each antifouling paint, in order in steel plate which rust prevention paint application is done, to become dry film thickness 300  $\mu$ m, air spray coating it did, dried.

polishing property it tested concerning test plate which it acquires, and it tested antifouling property.

Result, is shown respectively in Table 3.

Furthermore, each it tested, on basis of following method.

film thickness was measured after {polishing property test} rotor test (25 deg C, 15knot), due to micrometer, difference of film thickness before testing was calculated.

In {antifouling property test} Mie Prefecture Toba city Toba

試験板を海中に沈め、塗膜外観を観察した。

bay, test plate was sunk in underwater, coating external appearance was observed.

評価基準

evaluation standard

- 5:試験板に付着物が認められない。  
 4:試験板に薄いスライムの付着が認められる。  
 3:試験板に厚いスライムの付着が認められる。  
 2:大型動植物の付着が認められる。  
 1:大型動植物の多く付着が認められる。

- It cannot recognize deposit in 5: test plate .  
 It can recognize deposit of thin slime in 4: test plate .  
 It can recognize deposit of thick slime in 3: test plate .  
 It can recognize deposit of 2: large type animals and plants .  
 It can recognize of 1: large type animals and plants deposit mainly.

【0023】

[0023]

【表 2】

[Table 2]

| 表2 (単位:部) 塗料組成 実施例 比較例 1 2 3 1 2   |  |  |  |    |  |  |    |    |  |    |    |
|--|--|--|--|----|--|--|----|----|--|----|----|
| Table 2 (unit : section) paint composition Working Example Comparative Example 1 2 3 1 2 |  |  |  |    |  |  |    |    |  |    |    |
| 共重合体(I)-1ワニス   |  |  |  | 40 |  |  |    | 40 |  | 40 |    |
| copolymer (I) - 1 varnish  |  |  |  | 40 |  |  |    | 40 |  | 40 |    |
| 共重合体(I)-2ワニス   |  |  |  |    |  |  | 40 |    |  |    |    |
| copolymer (I) - 2 varnish  |  |  |  |    |  |  | 40 |    |  |    |    |
| 含スズ共重合体ワニス   |  |  |  |    |  |  |    |    |  |    | 40 |
| Containing tin copolymer varnish   |  |  |  |    |  |  |    |    |  |    | 40 |
| オレイン酸  |  |  |  | 15 |  |  | 15 |    |  |    |    |
| oleic acid   |  |  |  | 15 |  |  | 15 |    |  |    |    |
| パルミチン酸   |  |  |  |    |  |  |    | 10 |  |    |    |
| palmitic acid  |  |  |  |    |  |  |    | 10 |  |    |    |
| 亜酸化銅   |  |  |  | 40 |  |  | 40 | 40 |  | 40 | 40 |
| copper suboxide  |  |  |  | 40 |  |  | 40 | 40 |  | 40 | 40 |
| ジnkピリチオン   |  |  |  | 2  |  |  | 2  | 2  |  | 2  |    |
| zinc pyrithione  |  |  |  | 2  |  |  | 2  | 2  |  | 2  |    |
| 弁柄   |  |  |  | 10 |  |  | 10 | 10 |  | 10 |    |

|  |  |  |         |    |        |  |             |         |  |       |  |    |
|--|--|--|---------|----|--------|--|-------------|---------|--|-------|--|----|
| rouge  |  |  |         | 10 |        |  | 10          | 10      |  | 10    |  | 10 |
| タルク  |  |  |         | 3  |        |  | 3           | 3       |  | 3     |  | 3  |
| talc   |  |  |         | 3  |        |  | 3           | 3       |  | 3     |  | 3  |
| キシレン   |  |  |         | 5  |        |  | 5           | 5       |  | 5     |  | 5  |
| xylene   |  |  |         | 5  |        |  | 5           | 5       |  | 5     |  | 5  |
| カルボキシシル基比注 1) 1.3 1.2 0.9 0 0 注 1) 共重合体に含まれるトリオルガノシリル基が結合している総カルボキ   |  |  |         |    |        |  |             |         |  |       |  |    |
| tri organo silyl group which is included in carboxyl group ratio Note 1) 1.31 .2 0.9 0 0 Note 1) copolymer has connected,entire [karuboki] |  |  |         |    |        |  |             |         |  |       |  |    |
| シル基数に  |  |  | す       |    | 一塩     |  | 総力          | キシ      |  | 比     |  |    |
| In [shiru] cardinal number   |  |  | It does |    | 1 salt |  | Entire [ka] | [kishi] |  | Ratio |  |    |

【0024】

[0024]

【表 3】

[Table 3]

表 3

Table 3

実施例 比較例

Working Example Comparative Example

1 2 3 1 2

1,231 2

3 ヶ月 30 35 28 33 22

3 months 30 35 28 33 22

研磨性(μm)6 ヶ月 58 72 55 58 47

polishing property (μm) 6 months 58 72 55 58 47

9 ヶ月 85 100 80 70 74

9 months 85 100 80 70 74

|                      |  |                                     |      |      |      |           |
|----------------------|--|-------------------------------------|------|------|------|-----------|
|                      |  | 12ヶ月 114                            | 5    | 8    | 1    | 7         |
|                      |  | 12 months 114                       | 5    | 8    | 1    | 7         |
|                      |  | 3ヶ月                                 | 5    | 5    | 5    | 5         |
|                      |  | 3 months                            | 5    | 5    | 5    | 5         |
|                      |  | 6ヶ月                                 | 5    | 5    | 5    | 5         |
|                      |  | 6 months                            | 5    | 5    | 5    | 5         |
| 防汚性                  |  | 9ヶ月 12ヶ月 18ヶ月 24ヶ月                  | 5554 | 5554 | 5554 | 5433 5554 |
| antifouling property |  | 9 months 12months 18months 24months | 5554 | 5554 | 5554 | 5433 5554 |

【0025】

[0025]

JP1999335619A

1999-12-7

表 3 から明らかな通り、本発明の防汚塗料組成物である実施例 1~3 は、従来の優れた防汚性を有する防汚塗料として知られているが、安全衛生上問題のあるスズを含有する比較例 2 と同等の研磨性及び長期防汚性を有していた。

一方、カルボキシル基を含有する一塩基酸を配合しない比較例 1 は、研磨性及び防汚性が劣っていた。

【0026】

【発明の効果】

本発明の防汚塗料組成物より形成される塗膜は、塗膜の研磨性がよく、各種海中生物が付着するのを効果的に、長期間防止できる。

Sort of clear, Working Example 1~3 which is a antifouling paint composition of this invention is known from Table 3 conventional as antifouling paint which possesses antifouling property which is superior, but it had possessed polishing property and long period antifouling property which are equal to Comparative Example 2 which contains tin which has problem on the safety and hygiene .

On one hand, as for Comparative Example 1 which does not combine monobasic acid which contains carboxyl group , polishing property and antifouling property were inferior.

【0026】

[Effects of the Invention]

As for coating which is formed, polishing property of coating is good from antifouling paint composition of this invention , fact that various marine organism deposit can be prevented in effective , long period .